

## RUBBER COMPOUND AND PRODUCTS THEREOF

**Publication number:** RU2214427 (C2)

**Publication date:** 2003-10-20

**Inventor(s):** VANEL ROBER [FR]

**Applicant(s):** MICHELIN & CIE [FR]; EH KO [FR]

**Classification:**




**- international:** *B60C1/00; B60C11/00; C08K3/04; C08K3/34; C08K3/36; C08K5/54; C08K5/5419; C08K5/544; C08K9/02; C08L7/00; C08L9/00; F16C11/04; F16C33/22; B60C1/00; B60C11/00; C08K3/00; C08K5/00; C08K9/00; C08L7/00; C08L9/00; F16C11/04; F16C33/04; (IPC1-7): C08L9/00; B60C1/00; B60C11/00; C08K3/34; C08K3/36; C08K5/54*

**- European:** C08K5/54; C08K5/5419; C08K5/544

**Application number:** RU19980120254 19981106

**Priority number(s):** FR19970014211 19971110

**Also published**

 EP0915132 (   
 EP0915132 (   
 US6211278 (   
 JP11302450   
 FR2770849 (

more

### Abstract of RU 2214427 (C2)

FIELD: rubber industry. SUBSTANCE: rubber composition contains: (i) at least one diene elastomer with oxygen-containing groups; (ii) filler at least partially consisting of at least one silica-type substance selected from silica and substance other than silica, the two having superficial oxygen-containing silicon functions; (iii) at least one binding agent selected from aminoalkyl- alcoxysilanes, aminoarylalcoxysilanes, and aminoaralkyl-alcoxysilanes; and (iv) at least one containing substance selected from alkyl-alcoxysilanes, aryl-alcoxysilanes, and aralkyl-alcoxysilanes. Envisaged products are tires and pneumatic tire treads, and elastic connections connecting vehicle bottom. EFFECT: improved hysteresis properties. 19 cl, 11 tbl, 7 ex

---

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 214 427** <sup>(13)</sup> **C2**  
(51) МПК<sup>7</sup> **C 08 L 9/00, C 08 K 3/34,**  
**3/36, 5/54, B 60 C 1/00, 11/00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 98120254/04, 06.11.1998  
(24) Дата начала действия патента: 06.11.1998  
(30) Приоритет: 10.11.1997 FR 97 14211  
(43) Дата публикации заявки: 10.09.2000  
(46) Дата публикации: 20.10.2003  
(56) Ссылки: EP 0447066 A1, 18.09.1991. EP 0501227 A1, 02.09.1992. EP 0434353 A2, 26.06.1991. SU 1355619 A1, 30.11.1987.  
(98) Адрес для переписки:  
129010, Москва, ул. Большая Спасская, 25,  
стр.3, ООО "Юридическая фирма Городисский и  
Партнеры", пат.пов. Е.В.Томской

(71) Заявитель:  
КОМПАНИ ЖЕНЕРАЛЬ ДЕЗ ЭТАБЛИССМАН  
МИШЛЕН-МИШЛЕН Э КО. (FR)  
(72) Изобретатель: ВАНЕЛЬ Робер (FR)  
(73) Патентообладатель:  
КОМПАНИ ЖЕНЕРАЛЬ ДЕЗ ЭТАБЛИССМАН  
МИШЛЕН-МИШЛЕН Э КО. (FR)  
(74) Патентный поверенный:  
Томская Елена Владимировна

**(54) РЕЗИНОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ И ИЗДЕЛИЯ НА ЕЕ ОСНОВЕ**

(57)  
Изобретение относится к резиновой композиции и к изделиям на ее основе - покрышкам и протектору пневматических шин, эластичных соединений, осуществляющих связь с днищем транспортных средств. Может быть использовано в тяжеловесных грузовых автомобилях, сельскохозяйственной технике и самолетах. Резиновая композиция содержит: а) по меньшей мере один диеновый эластомер с кислородсодержащими группами; б) наполнитель, состоящий по меньшей мере частично из по меньшей мере одного вещества типа двуокиси кремния, выбираемого из группы, включающей

двуокись кремния и вещества, не являющиеся двуокисями кремния, имеющие на поверхности кислородсодержащие функции кремния; в) по меньшей мере одно связующее вещество, выбираемое из группы, включающей аминоалкилалкоксиланы, аминокариалкоксиланы и аминокариалкилалкоксиланы; г) по меньшей мере одно покрывающее вещество, выбираемое из группы, включающей алкилалкоксиланы, ариалкоксиланы и ариалкилалкоксиланы. Резиновые композиции и изделия из них обладают улучшенными гистерезисными свойствами. 2 с. и 17 з.п. ф-лы, 11 табл.

RU 2 214 427 C2

RU 2 214 427 C2



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 214 427** <sup>(13)</sup> **C2**  
(51) Int. Cl.<sup>7</sup> **C 08 L 9/00, C 08 K 3/34,**  
**3/36, 5/54, B 60 C 1/00, 11/00**

RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 98120254/04, 06.11.1998

(24) Effective date for property rights: 06.11.1998

(30) Priority: 10.11.1997 FR 97 14211

(43) Application published: 10.09.2000

(46) Date of publication: 20.10.2003

(98) Mail address:  
129010, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja, 25,  
str.3, OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij  
i Partnery", pat.pov. E.V.Tomskoj

(71) Applicant:  
KOMPANI ZhENERAL' DEZ EhTABLISSMAN  
MISHLEN-MISHLEN Eh KO. (FR)

(72) Inventor: VANEL' Rober (FR)

(73) Proprietor:  
KOMPANI ZhENERAL' DEZ EhTABLISSMAN  
MISHLEN-MISHLEN Eh KO. (FR)

(74) Representative:  
Tomskaja Elena Vladimirovna

(54) **RUBBER COMPOUND AND PRODUCTS THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: rubber industry. SUBSTANCE: rubber composition contains: (i) at least one diene elastomer with oxygen-containing groups; (ii) filler at least partially consisting of at least one silica-type substance selected from silica and substance other than silica, the two having superficial oxygen-containing silicon functions; (iii) at least one binding agent selected from aminoalkyl-

alcoxysilanes, aminoarylalcoxysilanes, and aminoaralkyl-alcoxysilanes; and (iv) at least one containing substance selected from alkyl-alcoxysilanes, aryl-alcoxysilanes, and aralkyl-alcoxysilanes. Envisaged products are tires and pneumatic tire treads, and elastic connections connecting vehicle bottom. EFFECT: improved hysteresis properties. 19 cl, 11 tbl, 7 ex

RU 2 214 427 C2

RU 2 214 427 C2

Настоящее изобретение относится к резиновым композициям, в частности к резиновым композициям, предназначенным для производства покрышек пневматических шин и эластичных соединений, осуществляющих связь с днищем транспортных средств; эти рассматриваемые композиции, в частности, используются в протекторах покрышек пневматических шин для тяжеловесных грузовых автомобилей, для автомобилей, предназначенных для гражданского строительства, сельскохозяйственной техники и самолетов.

Композиции, исполняемые для протектора покрышек пневматических шин, получают, в основном, путем добавления в один или несколько эластомеров укрепляющего наполнителя, такого как сажа. В случае покрышек пневматических шин, которые должны испытывать большие нагрузки или которые должны перемещаться с большой скоростью, выделяется повышенное количество тепла, воздействию которого подвергается данная покрышка. Это повышение температуры сопровождается увеличением сопротивления протектора и увеличением потребления топлива и может лежать в основе повреждений пневматических шин. Следовательно, желательно получить смеси, которые генерируют меньше тепла в сложных условиях перевозок и способствуют устранению преждевременного старения каркаса шины, на котором может быть восстановлен изношенный протектор. Получение таких слабогистерезисных смесей, тем не менее, не должно сопровождаться уменьшением прочности и механической тяги.

Специалистам известно, что заменяя частично или полностью сажу на двуокись кремния в композиции на основе натурального каучука, можно получить смеси менее гистерезисные, чем смеси, укрепленные сажей, и что использование связующего вещества между двуокисью кремния и эластомером позволяет ограничить взаимодействие между частицами двуокиси кремния, которые являются источником гистерезисных потерь (т.е. гистерезиса), и улучшить крепость, в частности позволяет увеличить износостойкость, как описано в патенте EP-A-0501227.

В качестве связующих веществ двуокиси кремния - эластомера вулканизируемых серой смесей, известных специалисту, можно назвать алкоксисиланы, вступающие в реакцию одним концом с двуокисью кремния (силановая часть), а другим концом с двойными связями углерод-углерод диенового эластомера, с помощью, например, полисульфидной или меркаптогруппы. Такие связующие вещества могут быть предварительно смешаны с двуокисью кремния, а при необходимости привиты на двуокись кремния или добавлены во время изготовления смеси, при этом связующее вещество соединяется *in situ* с двуокисью кремния. Среди наиболее используемых связующих веществ этого типа можно назвать Si69, который представляет собой тетрасульфид бис-(3-триэтоксисилилпропила), продаваемый фирмой DEGUSSA (Rubber Chem. technol., 1977, vol.50, с.447) или X50S, также продаваемый фирмой DEGUSSA, который

представляет собой смесь 50/50 в весовом соотношении Si69 и сажи N330.

Специалистам также известно, что силаны, имеющие аминоалкильную группу, равно как и силаны, имеющие метиловые или виниловые группы, не являются связующими веществами, взаимодействующими с диеновыми эластомерами (Wagner, Rubber Chem. and Technol., 1976, с.703-794), так как нет предполагаемой реакции между аминогруппой и двойными связями эластомера. Однако в некоторых патентах, относящихся к композициям на основе (i) диеновых эластомеров, (ii) двуокиси кремния и (iii) связующего вещества, наравне с серосодержащими, меркапто- или полисульфидными группами, взаимодействующими с эластомерами, имеющими двойные связи, указываются и виниловые, amino- и эпокси группы, как, например, в патенте EP 0738613 A1 или US-A-5 225 011, в котором amino- или эпоксиалкоксисиланы описываются как связующие вещества для композиций на основе натурального каучука, имеющих в качестве наполнителя купаж сажи и двуокиси кремния, также как и меркаптоалкоксисилан или полисульфид бис-алкоксисилана, такой как Si69, но очевидно, не используются в представленных примерах. На самом деле, специалистам известно, что виниловая, аминовая или эпокси группа не может вступать в реакцию с двойными связями диенового эластомера.

Тем не менее, если используют aminoалкилтриалкоксисилан, даже в очень маленькой пропорции, в композиции на основе преобладающего количества натурального каучука и наполнителя с преобладанием двуокиси кремния, эта композиция не может быть использована, так как подвулканизированная смесь (время задержки при вулканизации является почти нулевым) начинает структурировать при этапном перемешивании и формовании; использование этой очень твердой смеси из-за ее низкой экструдирруемости стало почти невозможным на промышленном уровне.

С другой стороны, известно об использовании алкилакоксисиланов как, например, гексадецилтриметокси- и триэтоксисиланов, соответственно Si116 и Si236, продаваемых фирмой DEGUSSA, не имеющих групп, взаимодействующих с ненасыщенными эластомерами, но взаимодействующих через их алкоксигруппы с наполнителями типа двуокиси кремния, то есть имеющих на поверхности группы Si-OH, которые позволяют уменьшить вязкость, улучшить применение и активизировать вулканизацию композиций, содержащих один или несколько полисульфидных силанов, таких как Si69 (Technical Information, DEGUSSA AG n° 6000,1 de JUIN 1994). Следовательно, ассоциация алкилтриалкоксисилан-аминоалкилтриалкоксисилан не предусматривается специалистами для увеличения почти нулевого времени задержки вследствие использования aminoалкилтриалкоксисилана.

Целью настоящего изобретения является получение резиновой композиции, укрепленной по меньшей мере частично, двуокисью кремния, которую можно было бы использовать в промышленном масштабе без

особых сложностей и которая имела бы гистерезис меньший, чем у известных композиций, содержащих наиболее используемые связующие вещества, такие как Si69 и X50S, при этом обеспечивая, в случае применения в покрышке пневматической шины, а именно в протекторе:

- износостойкость и характеристики механической тяги такие же хорошие или даже лучше, чем у известных композиций, укрепленных двуокисью кремния или сажей,
- уменьшение гистерезиса и, следовательно, экономии горючего и
- более продолжительный срок службы каркаса, так как внутренняя температура пневматической шины во время хода автомобиля остается относительно низкой.

Фирма-заявительница обнаружила, что эта цель может быть достигнута при использовании в резиновой композиции одновременно аминоалкилалкоксисилана и алкилалкоксисилана, не имеющего группы, способной вступать в реакцию с эластомером. Резиновая композиция согласно изобретению отличается тем, что содержит:

а) по меньшей мере один диеновый эластомер, имеющий кислородсодержащие группы,

б) наполнитель, состоящий по меньшей мере частично из по меньшей мере одного вещества типа двуокиси кремния, выбираемого в группе, образованной двуокисью кремния и веществами, не являющимися двуокисями кремния, имеющими на поверхности кислородсодержащие функции кремния,

в) по меньшей мере одно связующее вещество, выбираемое из группы, образованной аминоалкилалкоксисиланами, аминоарилалкоксисиланами и аминоаралкилалкоксисиланами, причем группы алкильная, арильная или аралкильная, при необходимости, могут быть замещены функциональными группами;

г) по меньшей мере одно покрывающее вещество, выбираемое из группы, образованной алкилалкоксисиланами, арилалкоксисиланами и аралкилалкоксисиланами, при этом алкильная, арильная и аралкильная группы возможно могут быть замещены функциональными группами, за исключением амино- и серосодержащих групп.

Изобретение касается также изделий, которые содержат композицию согласно изобретению, причем этими изделиями являются, например, полуфабрикаты, протекторы для пневматических шин или эластичных соединений для крепления с днищем автомобиля амортизаторов, рам или траверс, подвесные соединения или покрышки.

Кислородсодержащими группами эластомера могут быть, в частности, карбонильные (альдегид, кетон), карбоксильные (кислота) или эпоксигруппы.

Эластомером с кислородсодержащими группами может быть синтетический диеновый эластомер, при этом кислородсодержащие группы вводятся в полимер во время его синтеза или путем дальнейшей обработки полимера для введения этих групп.

В качестве примера таких синтетических диеновых эластомеров с

кислородсодержащими группами можно назвать полиизопрены, полибутадиены, сополимеры бутадиен-изопрен (BIR), сополимеры бутадиен-стирол (SBR) или терполимеры бутадиен-изопрен-стирол (SBIR), которые модифицируются:

- либо во время синтеза путем введения, в процесс эмульгирования, мономера, такого как алкилакрилат или алкилметакрилат, превращенный путем дальнейшего подкисления в карбоксильную группу, или глицидилакрилат или глицидилметакрилат, который дает полимер с эпоксигруппами вдоль цепи,

- либо на конце цепи в конце синтеза в органическом растворе, например, с литийорганическим катализатором, путем использования соединения, такого как диалкилформамид, который прививает альдегидную группу на конце цепи,

- либо на цепи в конце синтеза путем дальнейшей обработки с помощью реактивов, таких, как азокарбоксилаты или замещенные азидиды с кислотными или кетогруппами.

Диеновый эластомер с кислородсодержащими группами - это, преимущественно, натуральный каучук. Действительно, известно, что он имеет такие группы чаще всего в результате окисления, которое происходит во время термомеханических операций, осуществляемых в процессе получения эластомерных композиций.

Композиция может содержать один или несколько диеновых эластомеров с кислородсодержащими группами, например она может содержать купаж натурального каучука и одного или нескольких синтетических диеновых эластомеров с кислородсодержащими группами.

Композиция может содержать только один или несколько диеновых эластомеров с кислородсодержащими группами, или она может содержать кроме одного или нескольких эластомеров с

кислородсодержащими группами один или несколько других диеновых эластомеров, лишенных кислородсодержащих групп, причем эти эластомеры, например гомополимер, полученный полимеризацией сопряженного диенового мономера, содержит

от 4 до 12 атомов углерода, или сополимер, полученный сополимеризацией одного или нескольких диенов, сопряженных между собой или с одним или несколькими винилароматическими соединениями, содержит от 8 до 20 атомов углерода и при необходимости одно акрилонитриловое соединение.

В качестве сопряженных диенов подходящими являются 1,3-бутадиен, 2-метил-1,3-бутадиен, 2,3-ди(алкил C1-C5) 1,3-бутадиены, такие как, например, 2,3-диметил-1,3-бутадиен, 2,3-диэтил-1,3-бутадиен, 2-метил-3-этил-1,3-бутадиен, 2-метил-3-изопропил-1,3-бутадиен, фенил-1,3-бутадиен, 1,3-пентадиен, 2,4-гексадиен и т.д.

В качестве винилароматических соединений подходящими являются стирол, орто, мета, пара-метилстирол, коммерческая смесь "винил-толуол", пара-трет. бутил стирол, метоксистирылы, хлорстирылы, винилметилэны, дивинилбензол,

винилнафталин и т.д.

Сополимеры могут содержать, например, от 99 до 20 мас.% диеновых единиц и от 1 до 80 мас.% винилароматических единиц.

Полимеры, обладающие кислородсодержащими группами или не обладающие ими, могут иметь любую микроструктуру, которая зависит от используемых условий полимеризации, в частности от присутствия или отсутствия модификатора и/или деструктурирующего вещества и от используемого количества модификатора или деструктурирующего вещества. Полимеры могут быть в виде блок-полимеров, статических, последовательных, микропоследовательных полимеров и т.д. и они могут быть получены в виде дисперсии или раствора.

Предпочтительными синтетическими диеновыми эластомерами, не имеющими кислородсодержащих групп, могут быть полибутадиены и, в частности, те, содержащие 1,2-связей в которых составляет от 4 до 80%, и те, которые имеют более 90% 1,4-цис связей, полиизопрены, сополимеры бутадиен-стирол и, в частности, те, содержащие стирола в которых равно от 5 до 50 мас.%, более предпочтительно, от 20 до 40 мас.%, содержание 1,2-связей бутадиеновой части равно от 4 до 65%, содержание 1,4-транс связей равно от 30 до 80%; те, общее содержание ароматических соединений в которых равно от 5 до 50%, а температура стеклования ( $T_g$ ) равна от 0 до -80°C, и, в частности, те, содержащие стирола в которых равно от 25 до 30 мас.%, содержание виниловых связей бутадиеновой части равно от 55 до 65%, содержание 1,4-транс связей равно от 20 до 25%, а температура стеклования равна от -20 до -30 °C.

В случае сополимеров бутадиен-стирол-изопрен подходящими являются те, содержащие стирола в которых равно от 5 до 50%, преимущественно, от 10 до 40%, содержание изопрена от 15 до 60 мас.%, преимущественно, от 20 до 50 мас.%, содержание бутадиена от 5 до 50%, преимущественно от 20 до 40 мас.%, содержание 1,2-связей бутадиеновой части от 4 до 85%, содержание 1,4-транс связей бутадиеновой части от 6 до 80%, содержание 1,2-связей плюс - 3,4 изопреновой части от 5 до 70% и содержание 1,4-транс связей изопреновой части от 10 до 50%.

Полимеры, не имеющие кислородсодержащих функциональных групп, могут быть спаренными и/или звездообразно разветвленными или иметь функциональные соединения со связующим веществом и/или веществом, способствующим звездообразному разветвлению или функциональному соединению.

Преимущественно, эластомерная часть композиции согласно изобретению содержит по меньшей мере 50 мас.% эластомера или эластомеров с кислородсодержащими группами, то есть весовое соотношение эластомера или эластомеров с кислородсодержащими группами и эластомера или эластомеров без кислородсодержащих групп, больше, чем 1. Преимущественно, эластомерная часть композиций согласно изобретению содержит по меньшей мере 50 мас.% натурального

каучука.

В композиции согласно изобретению наполнителем типа двуокиси кремния может быть вещество, не являющееся двуокисью кремния, но имеющее на поверхности кислородсодержащие соединения кремния, например сажа CSDP (Углеродно-кремнеземный двухфазовый наполнитель), имеющая на поверхности углеродную фазу и фазу, состоящую из областей с тонкоизмельченной двуокисью кремния. Например, такое вещество описано в докладе 24 (Meeting ACS, Rubber Division, Anaheim, California, 6-9 мая 1997).

Веществами, отличными от двуокиси кремния, имеющими на поверхности кислородсодержащие соединения кремния, могут быть натуральные алюмосиликаты, такие как сепиолит или синтетические алюмосиликаты, осажденные из раствора, содержащего алюмосиликат или смесь алюмината и силиката.

Наполнителем типа двуокиси кремния преимущественно является двуокись кремния, и, предпочтительно, осажденная двуокись кремния. В качестве осажденной двуокиси кремния можно назвать, с одной стороны, представленные в продаже двуокиси кремния, с удельной поверхностью "BET" от 100 до 300 м<sup>2</sup>/г, преимущественно от 120 до 250 м<sup>2</sup>/г. С другой стороны, в качестве неограничительных примеров двуокисей кремния можно назвать двуокиси кремния фирмы DEGUSSA Ультрасил VN3, фирмы Рон Пуленк Цеосил 175MP или фирмы Akzo KS404, отличающиеся высокой степенью диспергируемости.

Благоприятный эффект будет максимальным в композиции согласно изобретению с двуокисью кремния, обладающей высокой степенью диспергируемости, то есть с любой двуокисью кремния, имеющей значительную способность к дезагломерации и диспергированию в полимерной матрице, что можно наблюдать с помощью электронных или оптических микроскопов на тонких срезах. Степень диспергируемости двуокиси кремния можно также оценить с помощью ультразвукового теста на способность к дезагломерации, с последующим измерением, путем дифракции света на гранулометре, размера частиц двуокиси кремния, чтобы определить их средний диаметр (D50) и коэффициент дезагломерации (Fd) после дезагломеризации, как описано в заявке на патент EP-A-0520860 или в статье, вышедшей в журнале Rubber World, июнь 1994, с. 20-24, под названием "Dispersibility measurements of prec. silicas".

В качестве неограничительных примеров предпочтительных двуокисей кремния с высокой степенью диспергируемости можно назвать двуокиси кремния, имеющие удельную поверхность "BET" от 120 до 250 м<sup>2</sup>/г, удельную поверхность "CTAB" от 120 до 240 м<sup>2</sup>/г и, в частности, двуокиси кремния, описанные в европейских заявках на патент EP-A-0157703 и EP-A-0520862 или двуокись кремния Перкасил KS430 компании PPG, двуокись кремния HI-SIL 2000 компании PPG, двуокись кремния Цеосил 1165 MP компании Рон-Пуленк, двуокись кремния BV3370GR компании Degussa, двуокись кремния Цеопол 8741 и 8745 компании Huber.

Удельная поверхность "СТАВ" определена по методу NFT 45007 от ноября 1987. Удельная поверхность BET определена по методу BRUNAUER, EMMET, TELLER, описанному в "The Journal of the American Chemical Society", т. 60, с.309, февраль 1938, соответствующему норме NFT 45007 от ноября 1987 года.

Наполнитель может содержать одно или несколько веществ типа двуокиси кремния, например смесь разных двуокисей кремния, смесь разных саж CSDP или смесь одной или нескольких двуокисей кремния с одной или несколькими сажами CSDP или одним или несколькими алюмосиликатами, но, предпочтительно, наполнитель типа двуокиси кремния состоит из одной или нескольких двуокисей кремния.

Наполнитель может, кроме того, содержать вещества, которые не являются веществами типа двуокиси кремния, как, например, сажа или белые наполнители, такие как мел, каолин, гидроокись алюминия.

Для использования в композициях согласно изобретению подходят все сажи, имеющиеся в продаже или традиционно используемые в шинах и, в частности, в протекторах шин, а также сажи, модифицированные на поверхности путем прививки органических радикалов. Количество присутствующей сажи может меняться в широких пределах, при этом понятно, что чем выше будет процентное содержание вещества типа двуокиси кремния, тем более значительным будет улучшение свойств композиции. Если используют сажу, то ее количество должно быть таково, чтобы массовое отношение вещества типа двуокиси кремния к саже было больше 1 либо равно 1 и, предпочтительно, больше 2 либо равно 2.

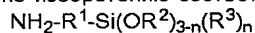
Предпочтительно, вещество или вещества типа двуокиси кремния составляют от 50% до 100% общей массы наполнителя.

Например, наполнитель имеет от 50 до 100 мас.% осажденной двуокиси кремния, удельная поверхность "BET" которой составляет от 100 до 300 м<sup>2</sup>/г, предпочтительно от 120 до 250 м<sup>2</sup>/г, и от 50 до 0 мас.% сажи, удельная поверхность "BET" которой равна от 25 до 160 м<sup>2</sup>/г.

Предпочтительно, наполнитель составляет от 30 до 70 мас.% по отношению к массе эластомера или совокупности эластомеров.

В связующем веществе в) по изобретению алкильная, арильная или аралкильная группы могут быть, в случае необходимости, замещены функциональными группами, например галогенами, аминогруппами, алкоксильными, эфирными группами.

Преимущественно, связующее вещество в) по изобретению соответствует формуле:



в которой n - 0, 1 или 2,

R<sup>1</sup> - углеводородная группа, содержащая от 1 до 20 атомов углерода,

OR<sup>2</sup> - алкоксигруппа, содержащая от 1 до 20, предпочтительно, от 1 до 5 атомов углерода, причем R<sup>2</sup> - углеводородная группа, группы OR<sup>2</sup>, если их несколько, могут быть идентичными или разными,

R<sup>3</sup> - углеводородная группа, содержащая от 1 до 20, преимущественно от 1 до 5 атомов углерода, причем группы R<sup>3</sup>, если их две,

могут быть идентичными или разными.

В качестве примеров таких соединений можно назвать 3-аминопропилтриэтоксид (или триметокси)силаны,

2-аминоэтилтриэтоксид(или триметокси)силаны,

3-аминопропилдиэтоксид(или диметокси)этилсиланы,

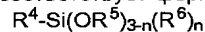
3-аминопропилмоноэтоксид(или монометокси)диалкил или диарилсиланы.

Композиция может иметь одно или несколько из этих связующих веществ.

Преимущественно, в композиции согласно изобретению соотношение между массой связующего вещества в) или совокупности связующих веществ в) и массой вещества типа двуокиси кремния или совокупности веществ типа двуокиси кремния равно от 0,01 до 0,20 и, более предпочтительно, от 0,02 до 0,10.

В покрывающем веществе г) по изобретению алкильная, арильная или аралкильная группы могут быть, при необходимости, замещены функциональными группами, за исключением аминогрупп или серосодержащих групп, например галогенами, алкоксильными или эфирными группами.

Предпочтительно, покрывающее вещество г) соответствует формуле:



в которой n - 0, 1 или 2

R<sup>4</sup> - углеводородная группа, содержащая от 1 до 20, преимущественно от 10 до 20, атомов углерода,

OR<sup>5</sup> - алкокси группа, содержащая от 1 до 20 атомов углерода, причем R<sup>5</sup> - углеводородная группа, группы OR<sup>5</sup>, если их несколько, могут быть идентичными или разными,

R<sup>6</sup> - углеводородная группа, содержащая от 1 до 20 атомов углерода, причем группы R<sup>6</sup>, если их две, могут быть идентичными или разными.

Примером покрывающего вещества г) могут быть пента(или гекса или окта)децилтриэтоксид(или триметокси)силаны, пента (или гекса или окта)децилдиэтоксид(или диметокси)метил или этилсиланы, пента(или гекса или окта)децил моноэтоксид(или монометокси)метил или этилсиланы.

Преимущественно, в композиции согласно изобретению соотношение между массой покрывающего вещества г) или совокупности покрывающих веществ г) и массой вещества типа двуокиси кремния или совокупности веществ типа двуокиси кремния равно от 0,01 до 0,20 и, предпочтительнее, от 0,02 до 0,10.

Композиция согласно изобретению может структурировать под воздействием серы, пероксидов, бисмалеимидов с серой или без нее, под воздействием других структурирующих веществ, или она может быть лишена структурирующей системы, если содержит термопластические эластомеры.

Композиция согласно изобретению может также содержать другие компоненты и добавки, обычно используемые в резиновых смесях, например пластификаторы, пигменты, антиоксиданты, структурирующие ускорители, масла для наполнения, связующие вещества, не являющиеся аминоалкилалкоксисиланами, покрывающие вещества, не являющиеся алкилалкоксисиланами. Предпочтительно, если в композиции имеются связующие

вещества, не являющиеся аминоалкилалкоксисиланами, и/или покрывающие вещества, не являющиеся алкилалкоксисиланами, масса этих веществ меньше массы аминоалкилалкоксисиланов или алкилалкоксисиланов соответственно.

Композиция согласно изобретению может быть получена известными способами термомеханической обработки компонентов в один или несколько этапов. Например, ее можно получить путем одноэтапной термомеханической обработки в закрытом смесителе, которая длится 6-10 минут со средней скоростью лопастей смесителя 50 оборотов в минуту, до тех пор, пока температура не опустится до 170 °С, или путем обработки в два этапа в закрытом смесителе, которые длятся соответственно 4-6 минут и 3-5 минут до максимального падения температуры до 170 °С, за которыми следует этап окончательной обработки, осуществляемый при 80 °С, на котором вводятся сера и ускоритель, в случае композиции, вулканизируемой серой.

Композицию согласно изобретению можно использовать, например, для производства протекторов для пневматических шин, состоящих из поверхностного слоя, контактирующего с землей, и подслоя, расположенного между поверхностным слоем и металлом. Композиция поверхностного слоя, который должен быть резистентным воздействиям дорожного покрытия, в частности износу, имеет более высокий процент наполнителя, чем композиция подслоя, которая должна быть менее гистерезисной и для которой специально адаптирована ассоциация двуокиси кремния и слабо укрепляющей сажи серий 500, 600 или 700, например сажи N683 или N765.

Изобретение иллюстрируется примерами, которые представлены ниже и которые не ограничивают объем изобретения.

Во всех примерах, если нет особого обозначения, композиции даются в массовых частях.

В этих примерах, которые могут соответствовать или не соответствовать изобретению, свойства композиций измеряют следующим образом:

Пластичность по Муни

Пластичность по Муни ML (1+4) измеряется при 100 °С согласно норме ASTM D-1646.

Реометрия

Реометрические измерения осуществляются путем измерения пар на реометре Монсанто, модель 100S, и они следуют за процессом вулканизации, определяя время  $T_0$  в минутах, которое соответствует задержке вулканизации, и время  $T_{99}$  в минутах, которое соответствует 99% измеренной максимальной пары.

Твердость по Шору

Твердость по Шору А измеряется при 23 °С согласно норме ASTM 2240-91.

Коэффициент удлинения

Коэффициенты удлинения измеряют при 100% (MA100) и при 300 (MA300) согласно норме ИСО37-1977.

Соотношение MA300/MA100 - показатель взаимодействия эластомер-наполнитель и показатель усиления: действительно, когда это соотношение увеличивается, истирание уменьшается и резистентность

увеличивается.

Показатели измельчения по Скотту

Эти показатели измеряются при 23 °С. Определяют прочность на разрыв (FR) в МПа и удлинение при разрыве (AR) в %.

Гистерезисные потери (PH)

Гистерезисные потери (PH) или гистерезис измеряются методом по отскоку при 23 °С и при 60 °С согласно норме ИСО R17667 и выражаются в %.

Измерения флексометром

Повышение температуры T1-T2 в °С определяется флексометром согласно норме ASTM D623. Оно характеризует нагревание вещества при механической нагрузке.

Динамические свойства при 23 °С

Определяют модуль эластичности  $E'$  в МПа, который характеризует жесткость, а также тангенс дельта ( $\tan \delta$ ), который является максимальным тангенсом угла потерь и который характеризует гистерезис. Эти измерения осуществляются согласно норме ASTM-D2231-71.

Абразивный износ

Абразивный износ измеряется относительно потерей объема согласно норме ДИН 53-516.

Пример 1

Цель этого примера - сравнить композиции натурального каучука с наполнителем из двуокиси кремния Ультрасил VN3 фирмы Degussa. Эти композиции представлены в табл. 1. В них применяют, в случае пробы 1, смесь аминопропилтриэтоксисилана A1100 и гексадецилтриметоксисилана Si116, в случае пробы 2, только A1100, в случае пробы 3 - только Si116 и в случае пробы 4 - классическое связующее вещество Si69. Проба 1 соответствует изобретению, пробы 2-4 являются сравнительными, не соответствующими изобретению, причем проба 4 является типичной для известной композиции, служащей ссылкой. Все эти соединения вулканизируются серой.

Компоненты имеют следующие характеристики:

- Натуральный пластифицированный каучук по Муни ML 1+4 при 100 °С равен 60.

- Двуокись кремния Ультрасил VN3 фирмы Degussa с удельной поверхностью STAB 164 м<sup>2</sup>/г, средним диаметром частицы после дезагломерации D50=8 мкм и коэффициентом дезагломерации Fd=3 мл.

- Силан Si69 жидкий фирмы Degussa.

- Аминопропилтриэтоксисилан A1100 фирмы Юнион Карбид.

- Гексадецилтриметоксисилан Si116 фирмы Degussa.

- Антиоксидант: N-(1,3-диметилбутил) N'-фенил-п-фенилен диамин.

- Парафин: смесь крупнокристаллических и микрокристаллических восков.

- Сульфенамид:

N-циклогексил-2-бензотиазилсульфенамид.

Композиции для проб 1-4 получены путем использования всех ингредиентов, кроме серы и ускорителя, с помощью термомеханической обработки в 1 этап в закрытом смесителе, который длится примерно 7 минут, со средней скоростью лопастей 50 оборотов в минуту до тех пор, пока температура не упадет до 170 °С, за которым следует этап окончательной обработки, выполненный при 80 °С, во время



которого вводят серу и ускоритель.

В каждой пробе силаны используются с одним и тем же процентным содержанием триалкоксисилановых групп так, чтобы сравнить смеси, имеющие одинаковое перекрывание наполнителя из двуокиси кремния. Процентное содержание серы и сульфенамида регулируется таким образом, чтобы получить смеси с близкими показателями жесткости по Шору, чтобы облегчить сравнения гистерезисных свойств смесей.

Вулканизацию осуществляют при 150 °C за время T99 в минутах, которое представлено в табл. 2.

Свойства этих четырех композиций сравнивают между собой как в вулканизированном состоянии, так и в невулканизированном состоянии. Результаты представлены в табл. 2.

Установлено, что композиция для пробы 2, в которой используется только силан Al100, имеет очень высокую неизмеримую величину Муни и очень маленькое время задержки вулканизации (То 1 минута). Такая композиция дает слишком жесткие и слишком обожженные смеси, непригодные для применения на промышленном предприятии.

Соединение пробы 3, в котором используется только Si116, имеет небольшой коэффициент удлинения при 300% и, как следствие этого, взаимодействие эластомера и наполнителя, отличается очень маленьким соотношением MA300/MA100 и недостаточным усилением, как это показывают результаты измерения абразивного износа.

Сравнение проб 1 и 4 дает следующие результаты:

- время задержки является практически одинаковым (То 8 минут против 9 минут), что говорит о похожей надежности в использовании,

- уровень гистерезиса пробы 1 (РН при 23 и 60 °C, нагревание на флексометре и tg del в динамических характеристиках) намного ниже, чем пробы 4 при эквивалентной жесткости по Шору,

- укрепляющие свойства, представленные отношением MA300/MA100 и показателями измельчения по Скотту, являются лучшими для пробы 1,

- характеристики абразивного износа являются эквивалентными.

Совокупность этих результатов позволяет предусматривать с композицией пробы 1 согласно изобретению (по сравнению с классической композицией пробы 4, включающей связующее вещество Si69) изготовление протекторов для покрышек пневматических шин с низкими показателями сопротивления движению и нагрева, и, как следствие этого, с экономией горючего и увеличением срока службы покрышки без ущерба для резистентных характеристик.

Пример 2

В примере 2 были взяты четыре композиции из примера 1, включая способы их получения, причем двуокись кремния Ультрасил VN3 была заменена на двуокись кремния Цеосил 1165 MP, имеющую улучшенную диспергируемость. После дезагломерации с помощью ультразвуков эта двуокись кремния с удельной поверхностью СТАВ 160 м<sup>2</sup>/г имеет средний диаметр частиц

D50, равный 5 мкм, и коэффициент дезагломерации Fd, равный 8 мл.

Проба 5 соответствует изобретению, пробы с 6 по 8 являются контрольными пробами, причем проба 8 служит эталоном по тем же причинам, что проба 4 в примере 1.

Вулканизацию осуществляют при 150 °C в течение времени T99 в минутах, которое дается в табл. 3.

Свойства этих четырех композиций сравнивают между собой как в невулканизированном состоянии, так и в вулканизированном. Результаты представлены в табл. 3.

Пример 2 позволяет сделать выводы, аналогичные выводам для примера 1, сравнивая пробу 5, соответствующую изобретению, с контрольными пробами 6-8.

Пример 3

В примере 3 были воспроизведены 4 композиции из примера 2 с двуокисью кремния Цеосил 1165MP, а также способы их получения, причем натуральный каучук был заменен на купаж натурального каучука и 1,4-цис полибутадиена с массовым отношением натурального каучука к полибутадиену, равным 70/30.

Проба 9 соответствует изобретению, пробы с 10 по 12 являются контрольными пробами, причем проба 12 служит эталоном по тем же причинам, что в примере 1.

1,4-цис полибутадиен, полученный в растворе с катализатором на основе титана, имеет следующие характеристики:

- процентное содержание 1,4-цис: 92%,
- пластичность по Муни: 45

Вулканизацию осуществляют при 150 °C в течение времени T99 в минутах, которое дается в табл. 4.

Свойства этих четырех композиций сравнивают между собой как в невулканизированном состоянии, так и в вулканизированном. Результаты представлены в табл. 4.

Пример 3 позволяет сделать выводы, аналогичные выводам для примера 1, сравнивая пробу 9, соответствующую изобретению, с контрольными пробами 10-12.

Пример 4

В примере 4 были воспроизведены 4 композиции из примера 2 с двуокисью кремния Цеосил 1165MP, а также способы их получения, причем двуокись кремния Цеосил 1165MP была заменена на купаж двуокиси кремния Цеосил 1165MP и сажи N234 с отношением двуокиси кремния к саже, равным 35/15.

Процентные содержания силана были подобраны в соответствии с новым процентным содержанием двуокиси кремния. Композиции представлены в табл. 5.

Проба 13 соответствует изобретению, пробы с 14 по 16 являются сравнительными пробами, причем проба 16 служит эталоном по тем же причинам, что в примере 1.

Вулканизацию осуществляют при 150 °C в течение времени T99 в минутах, которое дается в табл. 6.

Свойства этих четырех композиций сравнивают между собой как в невулканизированном состоянии, так и в вулканизированном. Результаты представлены в табл. 6.

Пример 4 позволяет сделать выводы, аналогичные выводам для примера 1,

сравнивая пробу 13, соответствующую изобретению, с контрольными пробами 14-16.

Пример 5

В примере 5 были воспроизведены 4 соединения из примера 4 с купажом двуокиси кремния Цессил 1165MP и сажи N234, а также способы их получения, причем натуральный каучук был заменен на купаж натуральный каучук - 1,4-цис полибутадиен с массовым отношением натурального каучука к 1,4-цис полибутадиену, равным 70/30.

Характеристики 1,4-цис полибутадиена, полученного в растворе с катализатором на основе титана, даны в примере 3.

Соединения представлены в табл. 7.

Проба 17 соответствует изобретению, пробы с 18 по 20 являются сравнительными пробами, причем проба 20 служит эталоном по тем же причинам, что в примере 1.

Вулканизацию осуществляют при 150°C в течение времени T99 в минутах, которое дается в табл. 8.

Свойства этих четырех комбинаций сравнивают между собой как в невулканизированном состоянии, так и в вулканизированном. Результаты представлены в табл. 8.

Пример 5 позволяет сделать выводы, аналогичные выводам для примера 1, сравнивая пробу 17, соответствующую изобретению, с контрольными пробами 18-20.

Пример 6

В этом примере сравнивают различные композиции, содержащие только натуральный каучук или в купаже с другим диеновым каучуком, а также только двуокись кремния или в купаже с сажей.

Эти соединения даны в табл. 9.

Двуокись кремния Hi-Sil 2000, которая является единственным новым ингредиентом, имеет следующие характеристики:

- удельная поверхность СТАВ: 214 м<sup>2</sup>/г,

- после дезагломерации ультразвуками средний диаметр частицы D50=9 микрон и коэффициент дезагломерации Fd=2 мл.

Композиции проб с 21 по 28 применяются путем одностанной обработки, как в примере 1.

Композиции 21, 23, 25, 27 соответствуют изобретению, композиции 22, 24, 26 и 28 являются композициями контрольных проб со связующим веществом Si69.

В каждой пробе силаны используются с одним и тем же общим процентным содержанием триалкоксисилановых групп по отношению к единице поверхности используемой двуокиси кремния и в соотношениях число триалкоксисилановых групп на единицу поверхности двуокиси кремния является идентичным числу примера 1. Процентное содержание серы и ускорителя подбирается таким образом, чтобы получить смеси, имеющие близкие показатели жесткости по Шору (чтобы упростить сравнение гистерезисных свойств).

Вулканизацию осуществляют при 150°C в течение времени T99 в минутах, которое представлено в табл. 10.

Сравнивают между собой свойства композиций в парах проб 21 и 22, 23 и 24, 25 и 26, и, наконец, 27 и 28 как в невулканизированном, так и в вулканизированном состоянии. Результаты представлены в табл. 10.

Установлено, что изменения свойств

композиций со смесью A1100-Si116, соответствующих изобретению, по отношению к контрольным образцам с Si69, сравнимы с изменениями, которые наблюдались ранее в случае двуокисей кремния с более низким показателем удельной поверхности СТАВ.

Сочетание аминоксилтриалкоксисилана с алкилтриалкоксисиланом и двуокиси кремния, имеющей удельную поверхность СТАВ, равную примерно 200 м<sup>2</sup>/г, позволяет получать композиции, надежность в использовании которых сравнивается с контрольным образцом, использующим классическое связующее вещество Si69, со значительно низким уровнем гистерезиса, что позволяет изготавливать протекторы для пневматических шин, с которыми экономится горючее и которые меньше нагреваются, что благоприятно для продления срока службы пневматической шины.

Композиция по изобретению позволяет получить следующие преимущества по сравнению с известными композициями на основе каучука и двуокиси кремния, использующими наиболее эффективные связующие вещества из ряда силанов:

- наименьшую гистерезисную потерю, что выражается в низких показателях сопротивления движению и низких показателях нагрева, в частности, в протекторе покрышек пневматических шин;

- наилучшие укрепляющие свойства.

Эти преимущества достигаются без ущерба для условий использования или для характеристик абразивного износа.

Пример 7

В этом примере различные композиции согласно изобретению, содержащие натуральный каучук, а также одну двуокись кремния или двуокись кремния в купаже с мелкодисперсной сажей, сравнивают с контрольными композициями, обычно используемыми для эластичных соединений, применяемых для крепления с днищем автомобиля.

Композиции проб согласно изобретению описаны ранее под номерами проб 5, 21 и 25. Контрольные композиции описаны в пробах 29, 30 и 31 и содержат крупнодисперсные усиливающие наполнители. Все эти композиции указаны в табл. 11.

Результаты показывают, что композиции согласно изобретению, которые включают мелкодисперсные усиливающие наполнители, имеют, кроме улучшенных гистерезисных свойств, более высокий уровень усиления, чем композиции контрольных проб; этот уровень выражен в более высоких показателях измельчения по Скотту.

Разумеется, изобретение не ограничивается вышеописанными примерами выполнения. Исходя из этих примеров, можно рассматривать другие способы выполнения.

### Формула изобретения:

1. Резиновая композиция, заключающаяся в том, что она содержит а) по меньшей мере один диеновый эластомер с кислородсодержащими группами; б) наполнитель, состоящий, по меньшей мере, частично из, по меньшей мере, одного вещества, называемого типа двуокиси кремния, выбираемого из группы, включающей двуокись кремния и вещества, не являющиеся двуокисями кремния, имеющие на поверхности

кислородсодержащие функции кремния; в) по меньшей мере, одно связующее вещество, выбираемое из группы, включающей аминоалкилалкоксисиланы, аминоарилалкоксисиланы и аминоаралкилалкоксисиланы, причем алкильная, арильная или аралкильная группы могут быть, в случае необходимости, замещены функциональными группами; г) по меньшей мере, одно покрывающее вещество, выбираемое из группы, включающей алкилалкоксисиланы, арилалкоксисиланы и аралкилалкоксисиланы, причем алкильная, арильная или аралкильная группы могут, в случае необходимости, быть замещены функциональными группами, за исключением аминогрупп и серосодержащих групп.

2. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что диеновый эластомер с кислородсодержащими группами - это синтетический эластомер, содержащий кислородсодержащие группы, вводимые в полимер во время его синтеза или путем дальнейшей обработки полимера, осуществляемой с целью введения этих кислородсодержащих групп.

3. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что диеновым эластомером с кислородсодержащими группами является натуральный каучук.

4. Композиция по п.3, отличающаяся тем, что натуральный каучук представляет от 50 до 100 мас.% эластомера(ов) с кислородсодержащими группами.

5. Композиция по одному из пп.1-3, отличающаяся тем, что она содержит также один или несколько диеновых эластомеров, не содержащих кислородсодержащих групп.

6. Композиция по п.5, отличающаяся тем, что массовое соотношение диенового эластомера или диеновых эластомеров с кислородсодержащими группами и диенового эластомера или диеновых эластомеров, не содержащих кислородсодержащих групп, превышает 1.

7. Композиция по одному из пп.1-6, отличающаяся тем, что веществом типа двуокиси кремния является сажа CSDP (углеродокремнеземный двухфазовый наполнитель), имеющая на поверхности углеродсодержащую фазу и фазу, состоящую из области, где находится тонко измельченная двуокись кремния, и/или алюмосиликат.

8. Композиция по одному из пп.1-7, отличающаяся тем, что веществом типа двуокиси кремния является осажденная двуокись кремния.

9. Композиция по одному из пп.1-8, отличающаяся тем, что вещество или вещества типа двуокиси кремния представляют от 50 до 100% общей массы наполнителя.

10. Композиция по п.9, отличающаяся тем, что наполнитель состоит из от 50 до 100 мас.% осажденной двуокиси кремния, удельная поверхность BET которой равна от 100 до 300 м<sup>2</sup>/г, предпочтительно от 120 до 250 м<sup>2</sup>/г, и от 50 до 0 мас.% из сажи.

11. Композиция по одному из пп.1-10, отличающаяся тем, что наполнитель представляет от 30 до 70 мас.% по отношению к массе эластомера или совокупности эластомеров.

12. Композиция по одному из пп.1-11, отличающаяся тем, что связующее вещество в) соответствует формуле  $\text{NH}_2\text{-R}^1\text{-Si(OR}^2\text{)}_{3-n}\text{(R}^3\text{)}_n$ , где n - 0, 1 или 2;

R<sup>1</sup> - углеводородная группа, содержащая от 1 до 20 атомов углерода;

OR<sup>2</sup> - алкоксигруппа, содержащая от 1 до 20, предпочтительно от 1 до 5 атомов углерода, причем R<sup>2</sup> - углеводородная группа, группы OR<sup>2</sup>, если их несколько, могут быть идентичными или разными;

R<sup>3</sup> - углеводородная группа, содержащая от 1 до 20, предпочтительно от 1 до 5 атомов углерода, причем группы R<sup>3</sup>, если их две, могут быть идентичными или разными.

13. Композиция по одному из пп.1-12, отличающаяся тем, что покрывающее вещество г) соответствует формуле  $\text{R}^4\text{-Si(OR}^5\text{)}_{3-n}\text{(R}^6\text{)}_n$ , где n - 0, 1 или 2;

R<sup>4</sup> - углеводородная группа, содержащая от 1 до 20, преимущественно от 10 до 20, атомов углерода;

OR<sup>5</sup> - алкоксигруппа, содержащая от 1 до 20 атомов углерода, причем R<sup>5</sup> - углеводородная группа, группы OR<sup>5</sup>, если их несколько, могут быть идентичными или разными;

R<sup>6</sup> - углеводородная группа, содержащая от 1 до 20 атомов углерода, причем группы R<sup>6</sup>, если их две, могут быть идентичными или разными.

14. Композиция по одному из пп.1-13, отличающаяся тем, что соотношение между массой связующего вещества в), или совокупности связующих веществ в), и массой вещества типа двуокиси кремния, или совокупностью веществ типа двуокиси кремния равно от 0,01 до 0,20, предпочтительно от 0,02 до 0,10.

15. Композиция по одному из пп.1-14, отличающаяся тем, что соотношение между массой покрывающего вещества г), или совокупности покрывающих веществ г), и массой вещества типа двуокиси кремния, или совокупности веществ типа двуокиси кремния равно от 0,01 до 0,20, преимущественно от 0,02 до 0,10.

16. Изделие, заключающееся в том, что оно содержит, по меньшей мере, одну композицию по одному из пп.1-15.

17. Изделие по п.16, отличающееся тем, что этим изделием является протектор.

18. Изделие по п.16, отличающееся тем, что этим изделием является покрывка пневматической шины.

19. Изделие по п. 16, отличающееся тем, что этим изделием является эластичное соединение для крепления с днищем автомобиля.

ТАБЛИЦА 1

Композиция	Проба 1	Проба 2	Проба 3	Проба 4
Натуральный каучук	100	100	100	100
Двуокись кремния Ультрасил VN3	50	50	50	50
Si69	-	-	-	5
Al100	2,05	4,1	-	-
Si116	3,2	-	6,4	-
Окись цинка	3	3	3	3
Стеариновая кислота	2,5	2,5	2,5	2,5
Антиоксидант	1,5	1,5	1,5	1,5
Парафин	1	1	1	1
Сера	2	2	2,4	1,1
Сульфенамид	2,66	3,00	3,20	1,45

RU 2214427 C2

RU 2214427 C2

ТАБЛИЦА 2

Композиция	Проба 1	Проба 2	Проба 3	Проба 4
Силаны	A1100 +Si116	A1100	Si116	Si69
<u>Классические свойства</u> <u>резиновых изделий</u>				
Муни	77	жесткий	44	53
<u>Реометр 150°C</u>				
Время задержки To (мин)	8	1	19	9
T99, минуты	14	5	32	39
<u>Свойства</u> в <u>вулканизированном</u> <u>состоянии</u>				
Жесткость по Шору А	57,3	63,2	58,8	58,9
MA100	1,45	1,73	1,58	1,41
MA300	1,52	2,07	1,20	1,26
MA300/MA100	1,05	1.19	0,75	0,89
Показатели измельчения по Скотту при				
23°C FR	30	31	25	26
23°C AR %	645	594	618	624
РН при 23°C	15,4	19,6	15,9	25,4
РН при 60°C	12,1	16,5	13,2	19,5
Флексометр T2-T1 (°C)	11	20	14	21
Динамические свойства при 23°C				
E' в МПа	2,28	3,56	2,31	3,57
tg del	0,074	0,097	0,071	0,123
Абразивный износ ДИН	99	92	129	100

RU 2214427 C2

RU 2214427 C2

ТАБЛИЦА 3

Композиция	Проба 5	Проба 6	Проба 7	Проба 8
Силаны	A1100 +Si116	A1100	Si116	Si69
<u>Классические свойства резиновых изделий</u>				
Муни	70	жесткий	39	48
<u>Реометр 150°C</u>				
Время задержки To (мин)	9	1	12	9
T99, минуты	17	4	25	35
<u>Свойства в вулканизированном состоянии</u>				
Жесткость по Шору А	57,6	61,6	59,6	60,7
MA100	1,49	1,62	1,49	1,49
MA300	1,52	2,13	1,13	1,46
MA300/MA100	1,02	1,31	0,76	0,98
Показатели измельчения по Скотту при				
23°C FR	30	30	26	28
23°C AR %	623	578	615	638
РН при 23°C	14,7	18,0	17,9	25,4
РН при 60°C	12,1	14,9	14,3	18,7
Флексометр T2-T1 (°C)	10	15	14	19
Динамические свойства при 23°C				
E' в МПа	2,31	3,99	2,45	4,05
tg del	0,075	0,100	0,084	0,139
Абразивный износ ДИН	105	96	122	100

ТАБЛИЦА 4

Композиция	Проба 9	Проба 10	Проба 11	Проба 12
Силаны	A1100 +Si116	A1100	Si116	Si69
<u>Классические свойства резиновых изделий</u>				
Муни	69	128	40	50
<u>Реометр 150°C</u>				
Время задержки To (мин)	11	2	18	11
T99, минуты	20	6	32	47
<u>Свойства в вулканизированном состоянии</u>				
Жесткость по Шору А	57,8	62,9	59,0	62,3
MA100	1,41	1,70	1,48	1,58
MA300	1,24	1,82	1,06	1,39
MA300/MA100	0,88	1,07	0,72	0,88
Показатели измельчения по Скотту при				
23°C FR	22	25	13	25
23°C AR %	601	611	493	685
РН при 23°C	18,9	19,8	20,6	30,6
РН при 60°C	14,5	16,4	15,6	22,4
<u>Динамические свойства при 23°C</u>				
E' в МПа	3,02	5,27	2,84	4,99
tg del	0,094	0,112	0,090	0,153

RU 2214427 C2

RU 2214427 C2

ТАБЛИЦА 5

Композиция	Проба 13	Проба 14	Проба 15	Проба 16
Натуральный каучук	100	100	100	100
Двуокись кремния				
Цеосил 1165MP	35	35	35	35
Сажа N234	15	15	15	15
Si69	-	-	-	3,5
Al100	1,43	2,87	-	-
Si116	2,24	-	4,48	-
Окись цинка	3	3	3	3
Стеариновая кислота	2,5	2,5	2,5	2,5
Антиоксидант	1,5	1,5	1,5	1,5
Парафин	1	1	1	1
Сера	2	2	2,4	1,1
Сульфенамид	2,66	2,80	3,20	1,45

RU 2214427 C2

RU 2214427 C2



ТАБЛИЦА 6

Композиция	Проба 13	Проба 14	Проба 15	Проба 16
Силаны	Al100 +Si116	Al100	Si116	Si69
<u>Классические свойства</u> <u>резиновых изделий</u>				
Муни	60	82	40	48
<u>Реометр 150°C</u>				
Время задержки To (мин)	7	3	7	7
T99, минуты	15	7	15	26
<u>Свойства в</u> <u>вулканизированном</u> <u>состоянии</u>				
Жесткость по Шору А	62	63	66	61
MA100	2,05	2,23	2,28	1,61
MA300	2,28	2,82	2,22	1,70
MA300/MA100	1,11	1,26	0,97	1,05
Показатели измельчения по Скотту при				
23°C FR	29	31	26	29
23°C AR %	552	530	500	625
РН при 23°C	15,9	15,7	18,7	27,3
РН при 60°C	12,1	12,3	13,8	18,6
Динамические свойства при 23°C				
E' в МПа	2,78	3,40	3,18	3,64
tg del	0,086	0,092	0,085	0,143
Абразивный износ ДИН	110	105	135	100

RU 2214427 C2

RU 2214427 C2

ТАБЛИЦА 7

Композиция	Проба 17	Проба 18	Проба 19	Проба 20
Натуральный каучук	70	70	70	70
1,4-цис полибутадиен	30	30	30	30
Двуокись кремния				
Цеосил 1165MP	35	35	35	35
Сажа N234	15	15	15	15
Si69	-	-	-	3,5
Al100	1,43	2,87	-	-
Si116	2,24	-	4,48	-
Окись цинка	3	3	3	3
Стеариновая кислота	2,5	2,5	2,5	2,5
Антиоксидант	1,5	1,5	1,5	1,5
Парафин	1	1	1	1
Сера	2	2	2,4	1,1
Сульфенамид	2,66	2,80	3,20	1,45

RU 2214427 C2

RU 2214427 C2

ТАБЛИЦА 8

Композиция	Проба 17	Проба 18	Проба 19	Проба 20
Силаны	A1100 +Si116	A1100	Si116	Si69
<u>Классические свойства</u> <u>резиновых изделий</u>				
Муни	60	90	42	50
<u>Реометр 150°C</u>				
Время задержки T <sub>0</sub> (мин)	7	4	7	8
T <sub>99</sub> , минуты	15	9	16	31
<u>Свойства</u> в <u>вулканизированном</u> <u>состоянии</u>				
Жесткость по Шору А	64	65	65	63
MA100	2,05	2,14	2,15	1,65
MA300	2,04	2,48	1,97	1,54
MA300/MA100	1,00	1,16	0,92	0,93
Показатели измельчения по Скотту при				
23°C FR	23	24	17	26
23°C AR %	504	486	424	606
РН при 23°C	19,4	19,1	20,0	28,8
РН при 60°C	14,4	15,0	14,6	21,5
Динамические свойства при 23°C				
E' в МПа	3,41	4,38	3,54	3,98
tg del	0,094	0,110	0,091	0,147

ТАБЛИЦА 9

Композиция	Проба 21	Проба 22	Проба 23	Проба 24	Проба 25	Проба 26	Проба 27	Проба 28
Натуральный каучук	100	100	70	70	100	100	70	70
1,4-цис полибутадиен	-	-	30	30	-	-	30	30
Диоксид кремния Hi-Sil 2000	40	40	40	40	27	27	27	27
Сажа N234	-	-	-	-	13	13	13	13
Силан Si69	-	5	-	5	-	3,5	-	3,5
Силан A1100	2,05	-	2,05	-	1,43	-	1,43	-
Силан Si116	3,20	-	3,2	-	2,24	-	2,24	-
Оксид цинка	3	3	3	3	3	3	3	3
Стеариновая кислота	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Антиоксидант	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Парафин	2	2	2	2	2	2	2	2
Сера	2,00	1,10	2,00	1,10	2,00	1,10	2,00	1,10
Сульфенамид	2,66	1,45	2,66	1,45	2,66	1,45	2,66	1,45

RU 2214427 C2

RU 2214427 C2

ТАБЛИЦА 10

Соединение	Проба 21	Проба 22	Проба 23	Проба 24	Проба 25	Проба 26	Проба 27	Проба 28
Классические свойства резиновых изделий								
Муни	жест- кий	жест- кий	84	63	71	59	74	57
<u>Реометр 150°C</u>								
Время задержки To (мин)	4	10	6	11	5	6	5	7
T99, минуты	7	32	12	37	10	19	11	27
<u>Свойства в вулканизированном состоянии</u>								
Жесткость по Шору А	64	64	66	63	66	62	65	62
MA100	2,17	2,18	2,34	1,95	2,85	1,95	2,58	1,88
MA300	1,75	1,69	1,75	1,52	2,59	1,71	2,23	1,60
MA300/MA100	0,81	0,77	0,75	0,78	0,91	0,87	0,86	0,85
Показатели измельчения по Скотту при								
23°C FR	29	20	19	16	30	22	18	19
23°C AR %	620	513	560	560	564	540	470	580
РН при 23°C	20,7	25,0	17,4	26,1	16,0	25,5	15,0	25,0
РН при 60°C	16,5	18,5	13,4	20,5	12,3	18,9	11,3	19,1
Динамические свойства при 23°C								
E' в МПа	2,66	2,98	2,69	3,10	2,82	2,72	2,84	3,01
tg del	0,059	0,099	0,062	0,112	0,060	0,107	0,065	0,113
Абразивный износ ДИН	103	100	-	-	100	94	-	-

ТАБЛИЦА 11

Композиция	Проба 5	Проба 21	Проба 25	Проба 29	Проба 30	Проба 31
Натуральный каучук	100	100	100	100	100	100
Двуокись кремния Ультрасил 360					60	20
Двуокись кремния Цеосил 1165MP	50					
Двуокись кремния Hi-Sil 2000		40	27			
Si69					1,8	0,6
Сажа N234			13			
Сажа N765				43		25
A1100	2,05	2,05	1,43			
Si116	3,2	3,2	2,24			
Окись цинка	3	3	3	5	5	5
Стеариновая кислота	2,5	2,5	2,5	2	2	2
Антиоксидант	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Парафин	1	1	1	1	1	1
Сера	2	2	2	2,5	2,5	2,5
Сульфенамид	2,66	2,66	2,66	2,1	2,1	2,1
<u>Свойства в вулканизированном состоянии</u>						
Жесткость по Шору А	58	64	66	63	65	64
Показатели измельчения по Скотту при						
23°C FR	30	29	30	20	22	19
23°C AR %	623	620	564	482	507	410
Динамические свойства при 23°C						
E' в МПа	2,31	2,66	2,82	2,28	2,72	2,34
tg del	0,075	0,059	0,060	0,083	0,084	0,062